

⑥

Int. Cl.:

C 07 c

4051165

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑦

Deutsche Kl.: 12 o, 22

⑧

⑨

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 1931 055

Aktenzeichen: P 19 31 055.5

Anmeldetag: 19. Juni 1969

Offenlegungstag: 23. Dezember 1970

⑫

Ausstellungsriorität: —

⑬

Unionspriorität

⑭

Datum: —

⑮

Land: —

⑯

Aktenzeichen: —

⑰

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuretstruktur

⑲

Zusatz zu: —

⑳

Ausscheidung aus: —

㉑

Anmelder: —

Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

㉒

Als Erfinder benannt: Wagner, Dr. Kuno, 5090 Leverkusen; Klinkmann, Kurt, 4019 Hitdorf

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1931 055

## FARBENFABRIKEN BAYER AG

LEVERKÜSEN · Bayerwerk

Patent-Abteilung Wr/Tr

18. JUNI 1969

Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuretstruktur

Polyisocyanate mit Biuretstruktur sind bekannt und finden als aliphatisch substituierte Biuretpolyisocyanate ausgedehnte praktische Verwendung auf dem Gebiet der Herstellung lichbeständiger Polyurethanskunststoffe und Lacküberzüge höchster Lichtechnik, hoher Kreidungsbeständigkeit und ausgezeichneter Glanzhaltung. Man erhält Polyisocyanate mit Biuretstruktur durch Umsetzung beliebiger Polyisocyanate mit Wasser, wasserabspaltenden Verbindungen, tertiären Alkoholen wie tert. Butanol,  $H_2S$ , Ameisensäure, ferner durch hydrierende Polyadditionen von Polynitrilen oder Nitroverbindungen in Gegenwart von Polyisocyanaten. Ihre Bildung verläuft über die Zwischenstufe eines Harnstoffdiisocyanates, an welches sich weiteres Diisocyanat über die Wasserstoffatome der Harnstoff-Gruppen anlagert. Im Falle der Verwendung von tert. Butanol als Reaktionskomponente hat das in der britischen Patentschrift Nr. 1 044 932 beschriebene Verfahren den Nachteil, daß relativ hohe Temperaturen von 180 - 205°C für eine ausreichend rasche Durchführung der Reaktion notwendig sind. Strebt man bei der technischen Durchführung der Reaktion erhöhte Raum-Zeit-Ausbeuten an, indem Reaktionstemperaturen von ca. 195 - 200°C eingehalten werden, so führt die

nicht ausreichende Wärmefarbbeständigkeit der Reaktionsansätze oft zu verfärbten und verbräunten Polyisocyanaten. Außerdem ist die Wärmefarbbeständigkeit von entsprechend der Lehre der britischen Patententschrift Nr. 1 044 932 gegebenenfalls mit sauren Verbindungen wie z.B. Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure als Katalysatoren herstellten Biuretpolyisocyanaten stark herabgesetzt.

Wie nun überraschend gefunden wurde ist es bei der Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuretstruktur aus Diisocyanaten und tertiären Alkoholen möglich, die genannten Nachteile auszuschalten, wenn die Reaktion in Gegenwart von Salzen oder Salzmischungen aus stickstoffhaltigen Basen und anorganischen oder organischen Säuren als Katalysatoren durchgeführt wird. Das vorzugsweise in Gegenwart von NCO-Gruppen aufweisenden Additionsprodukte beliebiger Isocyanate an Hydrazin oder Hydrazinderivate durchgeführte Verfahren gestattet die Herstellung hochwertiger farbeständiger Biuretpolyisocyanate in Raum-Zeit-Ausbeuten, die die bisher bekannten Raum-Zeit-Ausbeuten bei der Herstellung von Biuretpolyisocyanaten aus Diisocyanaten und tertiären Alkoholen um den 3 bis 5fachen Betrag übersteigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuretstruktur durch Umsetzung von Diisocyanaten, Katalysatoren und bis zu 0,4 Mol eines einwertigen tertiären Alkohols pro Mol Diisocyanat gegebenenfalls in Gegenwart von Isocyanatgruppen aufweisenden Addukten beliebiger Isocyanate an Hydrazin oder Hydrazinderivate bei 60 bis 210°C, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Salze oder Salzmischungen aus stickstoffhaltigen Basen und anorganischen und/oder organischen Säuren in einer Konzentration von 0,001 bis 0,1 Mol pro Mol tertiären Alkohols verwendet werden.

Die starke Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeuten durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren und Katalystermischungen ist besonders bei der Herstellung aliphatischer, cycloaliphatischer und araliphatischer Biuretpolyisocyanate überraschend. Die Abbildungen 1, 2 und 3 (Beispiele 1, 2 und 4) veranschaulichen die durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren stark angehobene Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit, die bei der Durchführung der unkatalysierten Biuretherstellung gemäß der in der britischen Patentschrift Nr. 1 044 932 beschriebenen Verfahrensweise gefunden wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt somit bei der Biuretpolyisocyanat-Bildung zu technisch besonders interessanten Raum-Zeit-Ausbeuten, die sich im Falle des Beispiels 1 zu etwa 600 bis 640 g pro Liter und Stunde ergeben, während die Raum-Zeit-Ausbeute bei unkatalysierten Reaktionen nur ca. 126 g pro Liter und Stunde beträgt. Das neue Verfahren gestattet daher eine nahezu Verfünffachung der Raum-Zeit-Ausbeute bei der Herstellung von Biuretpolyisocyanaten z.B. aus Hexamethylendiisocyanat und tert. Butylalkohol.

Der Vergleich zwischen den beiden Kurven des Beispiels 1 zeigt ferner den weiteren beachtlichen Vorteil der rascheren Zersetzung der tertiären Butylurethane in der Endphase der Reaktion, da bei der unkatalysierten Biuretpolyisocyanat-Herstellung ca. 12 - 10 % der tertiären Butylurethane gemäß Kurve II äußerst langsam zerfallen. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet daher zusätzlich eine optimale Ausnutzung des eingesetzten tertiären Alkohols und führt demgemäß zu gesteigerten Ausbeuten an Biuretpolyisocyanaten mit erhöhtem NCO-Gehalt.

Als erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatoren seien beispielhaft genannt:

Halogewasserstoffsaure Salze, bevorzugt Hydrochloride von Ammoniak, primären, sekundären, tertiären, aliphatischen, cyclo-

aliphatischen, araliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Basen wie z.B. Ammoniumchlorid, Methylammoniumchlorid, Dimethylammoniumchlorid, Trimethylammoniumchlorid, Äthylammoniumchlorid, Diäthylammoniumchlorid, Triäthylammoniumchlorid, Propylammoniumchlorid, n-Butylammoniumchlorid, Di- n-Butylammoniumchlorid, Stearyl-methyl-ammoniumchlorid, Morpholin-Hydrochlorid, Piperidinhydrochlorid, N-Methylmorpholin-Hydrochlorid, Caprolactimethyläther-Hydrochlorid, Imidazol-Hydrochlorid, Dimethylbenzylammoniumchlorid, die Hydrochloride von Polyaminen wie z.B. von N,N'-Dimethyläthylendiamin, von Aminoalkoholen wie z.B. N-Methyldiäthanolamin, Aminoäthanol, Diäthanolamin, N-Methylpropanolamin, die Hydrochloride von Amidinderivaten, wie sie durch Hydrierung von cyanäthyliertem  $\epsilon$ -Caprolactam bzw. Pyrolidon-(2) erhalten werden, Hydrochloride des Guanidins, Hydrochloride von Isoharnstoffäthern. Ferner seien genannt die Salze aller vorgenannter Stickstoffbasen mit Phosphorsäure, phosphoriger Säure, Chloressigsäure, Trichloressigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure.

Als besonders interessante Katalysatoren aus der Reihe der Hydrazin-Basen seien genannt:

die Hydrochloride von Hydrazin, Methylhydrazin, Äthylhydrazin, Propylhydrazin, n-Butylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, N,N'-Bishydroxymethylhydrazin, die Hydrochloride der Kondensationsprodukte von Acetaldehyd, Isobutyraldehyd, Aceton, Benzaldehyd, Cyclohexanon mit Hydrazin und substituierten Hydrazinen wie N,N-Dimethylhydrazin oder Hydrazincarbonsäureäthylester, Semicarbazid, Thiosemicarbazid, Carbazinester und Carbonsäurehydrazide wie sie in den deutschen Patentschriften 1 184 947 und 1 184 948 genannt sind. Besonders wertvoll sind Hydrochloride unsymmetrisch dialkylsubstituierter Hydrazine, also 1,1-disubstituierter Hydrazine, wie sie in der belgischen Patentschrift Nr. 721 031 genannt sind, wie z.B. N,N-Dimethylhydrazin, N-N-Bis-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-hydrazin, N,N-Diäthylhydrazin, N,N-Diisopropylhydrazin, N-Amino-piperazin, N-Aminomorpholin, N-Amino-N-methylpiperazin, N,N-Diaminopiperazin und Carbazinester bzw. Carbon-

säurehydrazid-Derivate dieser vorgenannten Hydrazine. Geeignete Katalysatoren sind ferner alle Hydraziniumsalze vorgenannter Verbindungen mit Phosphorsäure, phosphoriger Säure, Chloressigsäure, Trichloressigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure.

Als bevorzugte Katalysatoren seien besonders hervorgehoben: Diäthylammoniumchlorid, Dimethylammoniumchlorid, N,N-Dimethylhydraziniumchlorid, Triäthylammoniumchlorid, Dimethylbenzylammoniumchlorid.

Es können auch Mischungen der genannten Katalysatoren eingesetzt werden, wie z.B. Dimethylammoniumchlorid und  $\text{N},\text{N}'$ -Dimethylhydraziniumchlorid (1 : 1) Diäthylammoniumchlorid und N,N-Dimethylhydraziniumchlorid (1 : 1), Triäthylammoniumchlorid und N,N-Dimethylhydraziniumchlorid (1 : 2), Diäthylammoniumchlorid und N,N-Diäthylhydraziniumchlorid (1 : 2), sowie Mischungen aus Diäthylammoniumchlorid, N,N-Dimethylhydraziniumchlorid und N,N-Dimethylammoniumformiat.

Die vorgenannten Katalysatoren oder Katalysatormischungen können als solche in fester oder flüssiger Form den Polyisocyanat-tert.-Butanol-Mischungen bei normaler oder erhöhter Temperatur zugegeben werden. Sie können aber auch in Lösung insbesondere in an feuchter Luft hydrolysierten Carbamidsäurechloriden zugegeben werden. Bei der Verwendung von teilweise hydrolysierten Carbamidsäurechloriden kann auch auf die Verwendung von Aminhydrochloriden verzichtet werden, da Aminhydrochloride durch Hydrolyse der entsprechenden Carbamidsäurechloride gebildet werden. Als bevorzugt zu verwendende Carbamidsäurechloride seien genannt:

N,N-Dimethylcarbamidsäurechlorid, N,N-Diäthylcarbamidsäurechlorid, N-Methyläthylcarbamidsäurechlorid, N,N-Di-n-butyl-carbamidsäurechlorid, N-Methylcarbamidsäurechlorid, N-Äthylcarbamidsäurechlorid, N-Cyclohexylcarbamidsäurechlorid, N-Benzylcarbamidsäurechlorid oder N-Phenyl-

carbamidsäurechlorid.

Hydrolysierte Additionsprodukte von Phosgen und Chlorameisensäureest können an tertiäre organische Basen, die als Hydrolysenprodukte die katalytisch wirksamen Hydrochloriden der entsprechenden organischen Basen enthalten, sind ebenfalls geeignet. Auch Acetylchlorid, Benzylchlorid, Propionsäurechlorid, Benzoylchlorid, Benzylchlorid, Benzotrichlorid, Trichlormethyl-isocyaniddichlorid, Bis-chlormethylcarbamidsäurechlorid, Chlorameisensäuremethyl- und Äthylester, Dimethylsulfat können oft mit Vorteil in kleiner Menge als gute Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Katalysatoren oder Katalysator-Mischungen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren oder Katalysator-Mischungen werden zweckmäßigerweise in Anteilen von 0,001 bis 0,1 Mol, vorzugsweise in Anteilen von 0,009 bis 0,055 Mol bezogen auf verwendete tertiäre Alkohole eingesetzt. Dabei ist es gleichgültig, ob sie dem tertiären Alkohol, dem verwendeten Diisocyanat oder der Mischung aus tertiärem Alkohol und Polyisocyanat zugesetzt werden. Da z.B. Mischungen beliebiger Polyisocyanate mit den zur Biuretherstellung üblichen Mengen an tert. Butanol bei Raumtemperatur ohne Wärmetönung mischbar sind und Reaktionen nur über 70°C in messbarem Umfang ablaufen, bewirken die Katalysatorzusätze keine Verminderung der Lagerbeständigkeit derartiger Mischungen in Kesseln, Tankbehältern etc.

Eine mit besonderem Vorteil herangezogene Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Mitverwendung von NCO-Gruppen oder Carbamidsäurechloridgruppen enthaltenden Semicarbazid-polyisocyanaten als Cokatalysatoren, die nach den Angaben der belgischen Patentschrift Nr. 721 031 zugänglich sind. Dadurch wird bei der erfindungsgemäßen Umsetzung eine zusätzliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und ferner eine erhöhte Wärmefarbbeständigkeit der Reaktionsansätze und der isolierten Biuretpolyisocyanate bei ihrer technischen Anwendung auf dem Gebiete der Herstellung lichtbeständiger Lacke, Beschichtungen,

Le A 12 288

- 6 -

009852 / 2236

Schaumstoffe etc. erzielt. Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung können derartige Hydrazincisocyanate bzw. ihre Hydrochloride und Carbamidsäurechloride in isolierter Form den Reaktionsansätzen zugegeben werden; sie können jedoch auch in situ hergestellt werden, indem kleinere Mengen an Hydrazin, Methylhydrazin, Äthylhydrazin und bevorzugt N,N-Dimethylhydrazin den Ansätzen vor oder nach der Zugabe der erfindungsgemäßen Katalysatoren zugesetzt werden, wobei diese mit dem überschüssigen Polyisocyanat zu Semicarbazidgruppen enthaltenden Polyisocyanaten reagieren. Diese bevorzugten Wärmestabilisatoren und Cokatalysatoren werden bei der Herstellung der Biuretpolyisocyanate zweckmässigerweise in Anteilen von 0,025 bis 0,3 Mol und vorzugsweise in Anteilen von 0,04 bis 0,2 Mol, bezogen auf das verwendete Diisocyanat eingesetzt. Dabei ist es ebenfalls gleichgültig, ob sie dem tertiären Butanol, dem Polyisocyanat oder der fertigen Mischung aus Polyisocyanat und tertiärem Butanol zugesetzt werden.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die in der britischen Patentschrift Nr. 1 044 932 genannten tertiären Alkohole wie tert.-Butylalkohol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 3-Äthyl-3-pentanol, 1-Methylcyclopentanol, 1-Methylcyclohexanol, 1-Äthylcyclohexanol, 1,1-Dimethyl-allylalkohol geeignet. Bevorzugter Alkohol ist der tert.-Butylalkohol.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische Diisocyanate als Ausgangsmaterialien sind z.B. Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, Hexahydroxylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexyldiisocyanat, 1,2-Di-(isocyanatomethyl)-cyclobutan, 1,3-bis-(Isocyanatopropoxy)-2,2-dimethylpropan, 1,3-bis-(Isocyanatopropyl)-2-methyl-2-propylpropan, 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan, 1-Methyl-2,6-diiso-

8

cyanatocyclohexan, Bis-(4-Isocyanatocyclohexyl)-methan, 1,4-Di-isocyanatocyclohexan und 1,3-Diisocyanatocyclohexan, m- und p-Xylylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und 2,6-Diisocyanato-capronsäureester.

Bevorzugte aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische Diisocyanate sind:

Hexamethylendiisocyanat, das Isomerengemisch aus 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan und 1-Methyl-2,6-diisocyanato-cyclohexan, Bis-(4-Isocyanato-cyclohexyl)-methan, m- und p-Xylylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, methylsubstituiertes Hexamethylen- und Pentamethylendiisocyanat und 2,6-Diisocyanatocapronsäureester.

Als geeignete aromatische Diisocyanate seien z.B. genannt:

1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat, 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat, die technischen Toluylendiisocyanat-Gemische, m- und p-Phenylen-diisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanate, Di- und Triisopropylbenzol-diisocyanate, 1-(Isocyanatophenyl)-äthylisocyanat, ferner auch die durch die verschiedensten Substituenten wie z.B. Alkoxy-, Nitro-, Chlor- oder Brom-substituierten Diisocyanate. Für die Herstellung modifizierter Biurettypen sind ferner geeignet Additionsprodukte von Diisocyanaten an unterschüssige Mengen von Dihydroxylverbindungen wie z.B. Butandiol, Neopentylglykol. Es können für die Biuretbildung auch Mischungen verschiedener Polyisocyanate eingesetzt werden. Auch Carbodiimidgruppen aufweisende Diphenylmethandiisocyanate sind für die Biuretbildung vorzüglich geeignet, wie sie z.B. gemäß der deutschen Patentschrift 1 092 007 herstellbar sind, des Weiteren Semicarbazidgruppen enthaltende Diisocyanate der belgischen Patentschrift Nr. 721 031 aus unsymmetrisch disubstituierten Hydrazinen, die hervorragende Antioxydantien, Wärme- farbstabilisatoren und Alterungsschutzmittel darstellen.

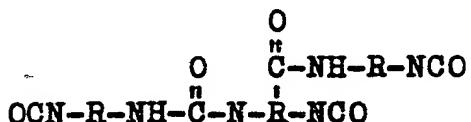
Als vorzugsweise für die Biuretbildung in Frage kommenden aromatischen Diisocyanate sind Methylbenzol-2,4-diisocyanat, 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat und seine technischen Isomerenmischungen wie z.B. Mischungen aus 80 Gewichtsteilen bis 65 Gewichtsteilen 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 20 bis 35 Gewichtsteilen 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat sowie 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan zu nennen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden mindestens 2,5 Mol eines Diisocyanats mit einem Mol tertiärem Alkohol umgesetzt. Ein optimales Ergebnis wird bei der Reaktion von 6 bis 10 Mol Diisocyanat pro Mol tertiärem Alkohol erzielt. Bei Verwendung eines sehr hohen Überschusses an Diisocyanat kann es wünschenswert sein, nicht umgesetztes Diisocyanat vom gebildeten Biuretpolyisocyanat durch Destillation oder Extraktion abzutrennen. Bei einer destillativen Abtrennung empfiehlt sich die Verwendung eines Dünnschichtverdampfers oder eines Rotationsverdampfers. Bei der Herstellung von Polyurethanskunststoffen unter Verwendung von Lösungen von Biuretpolyisocyanaten in monomeren Diisocyanaten erübrigt sich selbstverständlich eine Abtrennung des Diisocyanatüberschusses.

Im allgemeinen verläuft die Biuretpolyisocyanat-Bildung über die Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, die Entwicklung von Kohlendioxyd und über die Zwischenstufe eines Harnstoffdiisocyanats, aus welchem sich dann durch Umsetzung mit weiterem Diisocyanat das Polyisocyanat mit Biuretstruktur bildet. Die entwickelte Kohlendioxydmenge gestattet eine Kontrolle über den Fortschritt der Reaktion.

Die Temperatur für die erfindungsgemäße Umsetzung muß zwischen 60 und 210°C liegen. Bevorzugt ist der Temperaturbereich von

150 bis 190°C. Die erhaltenen Polyisocyanat mit Biuretstruktur haben die idealisierte Formel



in der R einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus den genannten Diisocyanaten erhalten werden kann. Bei Überschreiten der Temperatur von 190°C kann überschüssiges Diisocyanat mit den Wasserstoffatomen der Biuretstruktur zu höherfunktionellen Isocyanaten reagieren, was in einigen Fällen erwünscht sein kann.

Die Reaktion wird im allgemeinen lösungsmittelfrei durchgeführt, kann jedoch auch in inerten Lösungsmitteln wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Triäthylenglykoldiacetat, Toluol, Benzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Butylacetat, Äthylenglykol-monoäthyläther-acetat vorgenommen werden.

Im allgemeinen sind Biuretpolyisocyanat-Gemische bei Raumtemperatur feste oder harzartige Körper oder mehr oder weniger viskose Öle. Sie besitzen eine überraschend hohe Löslichkeit in monomeren flüssigen oder geschmolzenen Di- und Polyisocyanaten wie z.B. Toluylendiisocyanaten oder mehrkernigen Polyisocyanaten wie 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, seinen technischen Isomeren und Carbodiimidgruppen enthaltenden flüssigen Modifizierungsprodukten, in Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenyl-dimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 4,6-Dimethyl-1,3-xylylendiisocyanat. Des Weiteren sind die Biuretpolyisocyanate hervorragend verträglich und mischbar mit den verschiedensten Isocyanatgruppen aufweisenden Addukten von Diisocyanaten an niedermolekulare Di- und Triole wie Glykol, Trimethylolpropan, Glycerin, ebenso mit polymerisierten, niedermolekularen Polyisocyanaten, die gegenfalls mehrere

Isocyanurtringe im Molekül enthalten.

45 - 50 %ige Biuret-polyisocyanat-Lösungen in monomeren Diisocyanaten stellen z.B. im Falle der bevorzugten Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, von Toluylendiisocyanaten oder von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan klare, lagerbeständige Mischungen mit einer Viskosität zwischen 30 bis 400 centi Poise, gemessen bei 21°C, dar. Auch ihre Mischungen mit flüssigen technischen Polyisocyanaten, die durch Phosgenierung von Anilin-Formaldehydkondensaten erhalten werden, sind relativ dünnviskos. Im Falle der Verwendung von 65 - 70 %igen Lösungen werden Viskositäten von 1400 bis 2000 centi Poise, gemessen bei 21°C gefunden.

Polyisocyanate mit Biuretstruktur sind wertvolle Ausgangsmaterialien für die Herstellung und Modifizierung von Kunststoffen nach dem Polyisocyanat-Polyadditions-Verfahren, insbesondere zur Herstellung lichtechter Lacküberzüge, Schaumstoffe, Elastomerer, Überzüge und Imprägnierungen. Es ist auch möglich, Biuretpolyisocyanate zur Herstellung von halbharten und formgeschäumten Polyurethanskunststoffe mit kompakter Oberfläche und zelligem Kern einzusetzen, wobei überraschend glatte, homogene und wärmestandfeste Randzonen wie auch zellförmige Kerne erhalten werden.

Bispiel 1:

Jeweils 37 Gewichtsteile tert.-Butylalkohol werden mit 504 Gewichtsteilen Hexamethylendiisocyanat gemischt. Dazu werden 2,5 Gewichtsteile N,N-Dimethylhydrazin unter schnellem Rühren eingetropft. Zu den Lösungen dieser Zusammensetzung werden

- a) 1,12 Gewichtsteile Dimethylammoniumchlorid
- b) 1,2 Gewichtsteile N,N-Dimethylhydraziniumchlorid
- c) 1,52 Gewichtsteile Diäthylammoniumchlorid
- d) 2,28 Gewichtsteile Di-n-butylammoniumchlorid
- e) 3,2 Gewichtsteile Dimethylbenzylammoniumchlorid
- f) 1,8 Gewichtsteile Morpholinhydrochlorid
- g) 1,9 Gewichtsteile Piperidinhydrochlorid

gegeben. Man erhitzt jede der Reaktionsmischungen auf eine Innentemperatur von 185°C und bestimmt in Freiheit gesetztes Kohlendioxyd und Isobutylen mit Hilfe einer Gasuhr. In allen Versuchen a) bis g) ist die Gasabspaltung und Biuretpolyisocyanat-Bildung nach ca. 40 bis 50 Minuten beendet und man erhält dabei einen Reaktionsablauf der etwa der Kurve I, Fig. 1 entspricht, während die nichtkatalysierte Umsetzung durch den Kurvenzug II in Fig. 1 dargestellt ist. Die erhaltenen Biuretpolyisocyanat-Lösungen in monomerem Hexamethylendiisocyanat besitzen folgende NCO-Werte und Viskositäten:

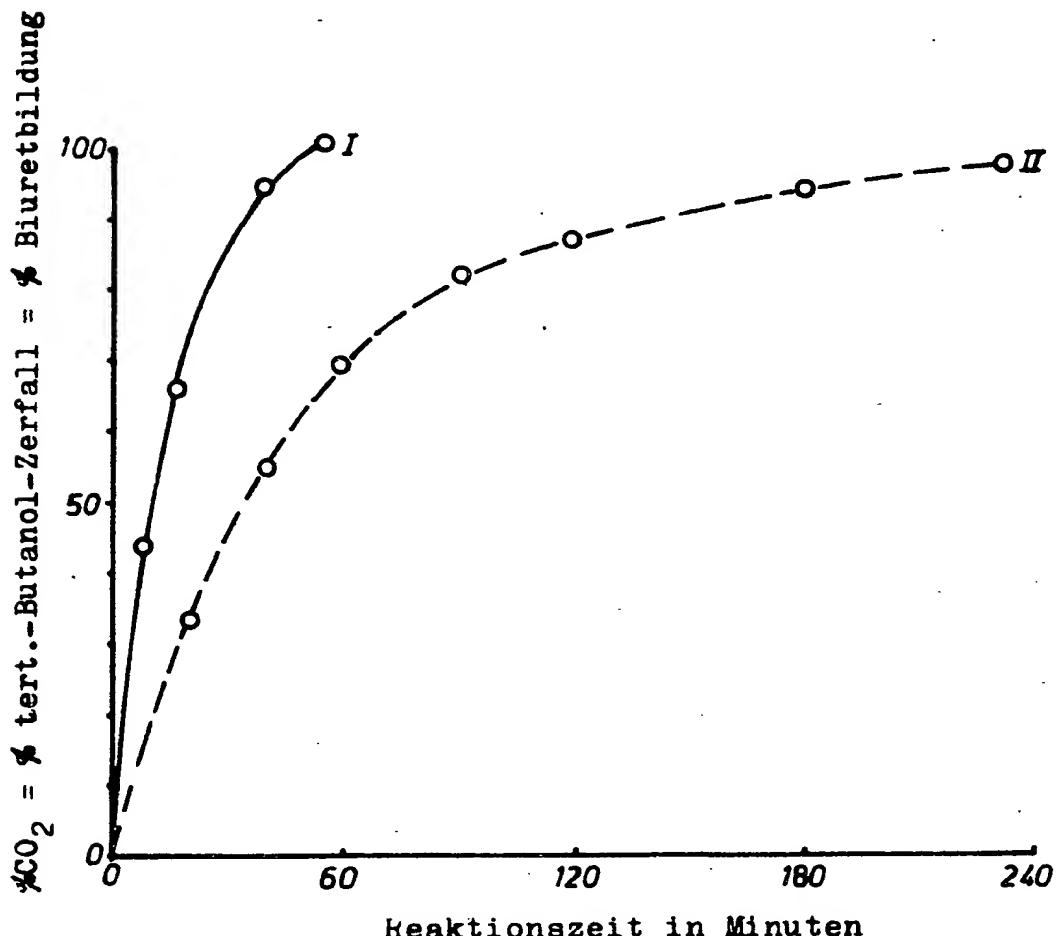
a)	36,7 % NCO	34 centi Poise / 21°C
b)	37,1 % NCO	33       "
c)	36,3 % NCO	35       "
d)	36,9 % NCO	34       "
e)	37,2 % NCO	32       "
f)	36,8 % NCO	34       "
g)	37,4 % NCO	33       "

Fig. 1: Biuret-Polyisocyanat-Bildung aus Hexamethylendiisocyanat und tert. Butanol bei 185°C

Kurve I: Reaktionsablauf in Gegenwart der erfundungsgemäßen Katalysatoren

Kurve II: Reaktionsablauf bei unkatalysierter Reaktion

FIG. 1



Bei ca. 96 %igem Umsatz werden folgende Raum-Zeit-Ausbeuten für die Biuretpolyisocyanat-Bildung ermittelt:

Raum-Zeit-Ausbeute nach erfundungsgemäßen Verfahren:

ca. 600 - 640 g pro Liter und Stunde

Raum-Zeit-Ausbeute bei unkatalysierter Reaktion:

ca. 126 g pro Liter und Stunde

Wird in den Versuchen a) bis g) überschüssiges Hexamethylendiisocyanat bei 130°C und 0,2 Torr im Dünnschichtverdampfer entfernt, so erhält man in Ausbeuten von 238 bis 242 Gewichtsteilen praktisch farblose Biuretpolyisocyanate mit einer hohen Wärmefarbbeständigkeit (NCO-Gehalt 20,5 bis 21,5 %). Wird das aus Versuch a) hergestellte Biuretpolyisocyanat mit einem Polyesterpolyol aus Phthalsäureanhydrid und Trimethylolpropan mit einer OH-Gehalt von ca. 8,5 % bei einer Temperatur von 230°C in wenigen Sekunden zu einem hochvernetzten Lackfilm eingebrannt, so erhält man einen völlig farblosen Lackfilm, während ein vergleichsweise herstellter Lackfilm aus durch HCl- bzw.  $H_2SO_4$ -Katalyse oder durch unkatalysierte Reaktion hergestellten Biuretpolyisocyanaten dunkelbraun bis rötlich verfärbt ist.

#### Beispiel 2:

Man verfährt genau wie in Beispiel 1, verwendet aber als Katalysator eine Mischung von 0,3 Gewichtsteilen Dimethylammoniumchlorid, 0,5 Gewichtsteilen N,N-Dimethylhydraziniumchlorid und 1,5 Gewichtsteilen Dimethylcarbamidsäurechlorid und führt die Umsetzung bei einer Temperatur von 165°C durch.

Auch hier wird gegenüber der unkatalysierten Vergleichsprobe, vgl. Kurve II, Fig. 2, ein stark beschleunigter tert.-Butylurethan-Zerfall gefunden, der in Kurve I, Fig. 2, dargestellt ist, wobei wiederum ein Biuretpolyisocyanat hoher Wärmefarbbeständigkeit erhalten wird. Es liefert beim Einbrennen mit Polyhydroxylverbindungen praktisch farblose Lacke höchster Lichtechnik und Glanzhaltung.

Fig. 2: Biuretpolyisocyanat-Bildung aus Hexamethylendiisocyanat und tert.-Butanol bei 165°C

Kurve I: Reaktionsablauf in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren

Kurve II: Reaktionsablauf bei unkatalysierter Reaktion

$\% \text{CO}_2 = \% \text{tert.-Butanol-Zerfall} = \% \text{Biuretbildung}$

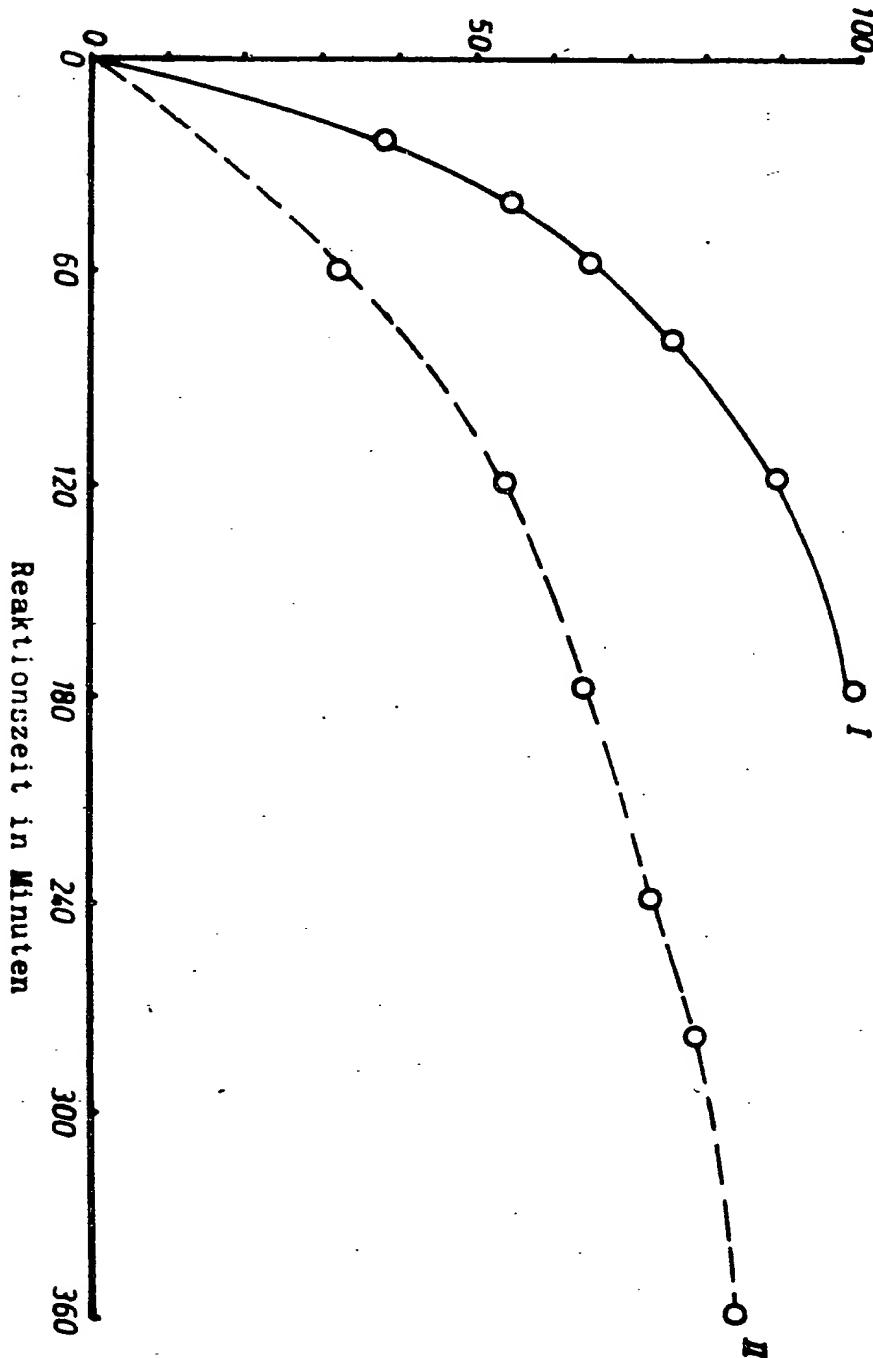


FIG. 2

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Biuret-Polyisocyanat als Bindemittel enthaltende, bei 230°C eingearbeitete Einbrennlacke sind farblos, während solche

Lacke, die ohne Katalysator hergestelltes Biuretpolyisocyanat enthalten, nach dem Einbrennen braunstichig bis rötlich verfärbt sind.

Beispiel 3:

Man verfährt wie in Beispiel 2, verwendet aber für 37 Gewichtsteile tert. Butylalkohol folgende Polyisocyanate und Katalysatormischungen:

- a) 666 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat, 1,8 Gewichtsteile Triäthylammoniumchlorid, 1 Gewichtsteil Äthylhydraziniumchlorid
- b) 666 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat, 78 Gewichtsteile eines nach der belgischen Patentschrift 721 031 hergestellten Polyisocyanates aus 1 Mol N,N-Dimethylhydrazin und 2 Mol Hexamethylendiisocyanat und 1,8 Gewichtsteile Diäthylammoniumhydrochlorid, 0,5 Gewichtsteile Triäthylammoniumformiat
- c) 564 Gewichtsteile m-Xylylendiisocyanat, 1,9 Gewichtsteile Hydrazinocarbonsäureäthylesterhydrochlorid, 1,8 Gewichtsteile N,N-Bis-(S-hydroxyäthyl)-hydraziniumchlorid
- d) 564 Gewichtsteile m-Xylylendiisocyanat, 1,5 Gewichtsteile n-Butylammoniumchlorid, 0,9 Gewichtsteile des Salzes aus Dimethylamin und phosphoriger Säure
- e) 540 Gewichtsteile 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan, 2,1 Gewichtsteile Hydraziniumchlorid, 1,8 Gewichtsteile des Oxalates aus N,N'-Diaminopiperazin, 0,4 Gewichtsteile des Carbamidsäurechlorids aus 1 Mol Hexamethylendiisocyanat und 2 Mol Chlorwasserstoff
- f) 540 Gewichtsteile 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan, 0,4 Gewichtsteile Triäthylammoniumchlorid gelöst in 2 Gewichtsteilen Benzylchlorid.

- g) 498 Gewichtsteile 1,2-Di-(isocyanatomethyl)-cyclobutan,  
3 Gewichtsteile Dimethylcarbamidsäurechlorid mit einem G -  
halt von 8 % Dimethylammoniumchlorid und 5 % Phosgen
- h) 504 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat, 1,5 Gewichtsteile  
Dimethylammoniumchlorid, 6 Gewichtsteile N,N-Dimethylhydrazin
- i) 504 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat, 72 Gewichtsteile  
eines Polyisocyanates aus 1 Mol N,N-Dimethylhydrazin und  
2 Mol Hexamethylendiisocyanat, 1,4 Gewichtsteile Dimethyl-  
ammoniumchlorid.

Anhand der entwickelten  $\text{CO}_2$ - und Isobutylenmenge wird die Ge-  
schwindigkeit der Reaktionen ermittelt. Bezogen auf einen ca.  
96 %igen Umsatz zu Biuretpolyisocyanaten werden die folgenden  
Reaktionszeiten gefunden:

Versuch	Reaktionszeit bei 165°C in Minuten; erfindungs- gemäße Katalysatoren	Unkatalysierte Reaktion
a	184	375
b	175	375
c	169	345
d	180	345
e	190	360
f	185	360
g	182	364
h	168	360
i	165	360

Beispiel 4:

Man verfährt wie in Beispiel 1-a) b schrieben, führt die Reaktion jedoch bei 140°C aus und verwendet als Diisocyanat 522 Gewichtsteile technischer Toluylendiisocyanate, bestehend aus 80 % 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 20 % 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat. Als Katalysator wird eine Mischung von 1,2 Gewichtsteilen Dimethylammoniumchlorid und 3 Gewichtsteilen des Carbamidsäurechlorids aus 3 Mol Chlorwasserstoff und einem Mol des Diisocyanates aus 1 Mol N,N-Dimethylhydrazin und 2 Mol Hexamethylendiisocyanat verwendet.

Man erhält eine ca. 50 %ige Lösung an Biuretpolyisocyanaten mit einem NCO-Wert von 37,1 % und einer Viskosität von 123 centi Poise, gemessen bei 20°C. Die Polyisocyanatmischung ist wasserhell, besitzt eine erhöhte Wärmefarbstabilität und neigt bei der Herstellung von Schaumstoffen weniger zu Kernverfärbungen als vergleichbare, unkatalysiert hergestellte Biuretpolyisocyanate. Die Beschleunigung der Biuretpolyisocyanat-Bildung ist aus dem Kurvenlauf I Fig. 3 zu ersehen. Kurvenlauf II, Fig. 3 entspricht der unkatalysierten Reaktion.

Fig. 3 Biuretpolyisocyanat-Bildung aus Toluylendiisocyanaten und tert.-Butanol bei 140°C.

Kurve I : Reaktionsablauf in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren

Kurve II: Reaktionsablauf bei unkatalysierter Reaktion

$\% \text{CO}_2 = \% \text{ tert.-Butanol-Zerfall} = \% \text{ Biuretbildung}$

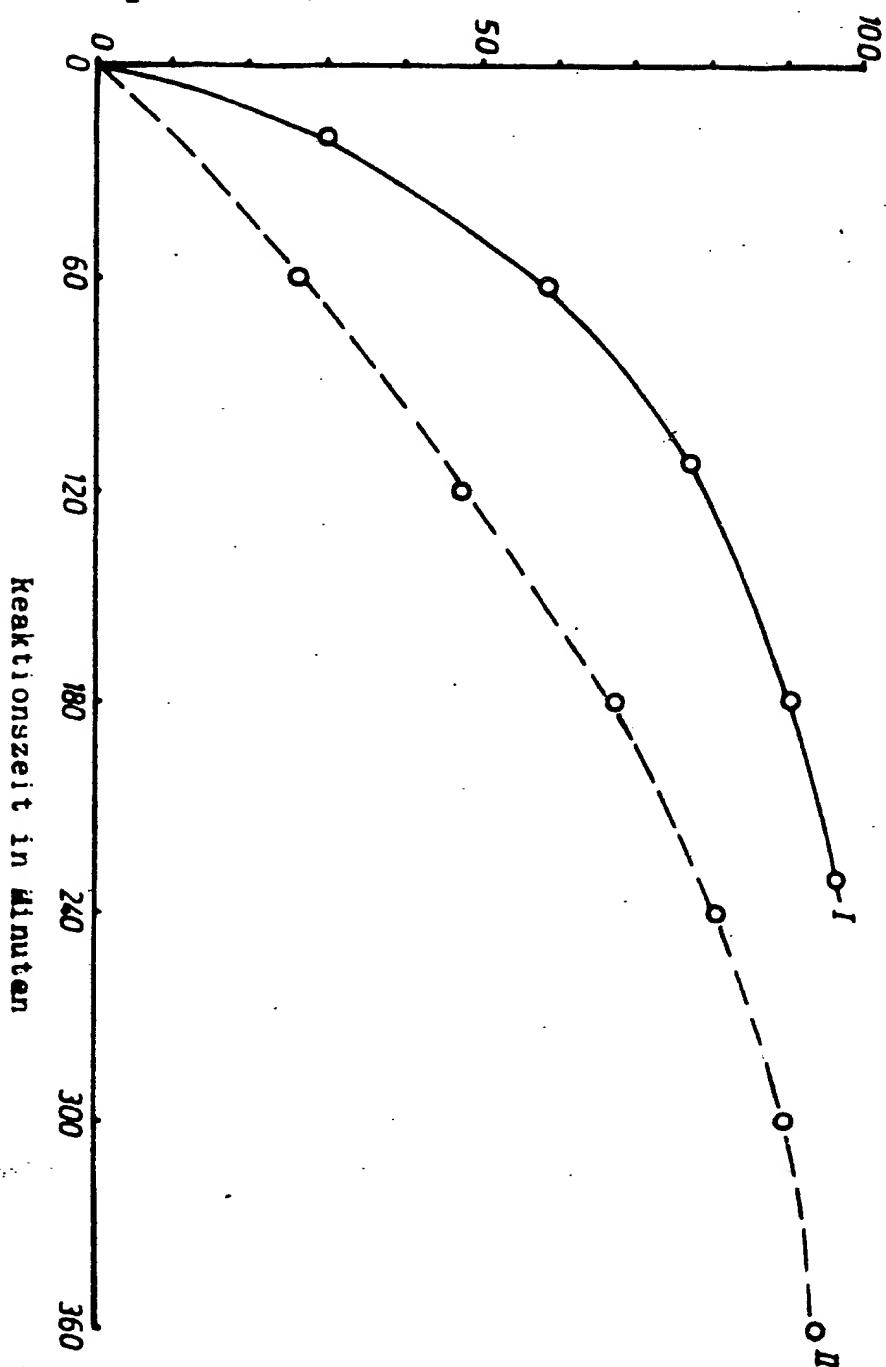


FIG. 3

Die Kurve II vermittelt ein anschauliches Bild über den langsame unkatalysierten Zerfall der terären Butylurethane in der Endphase der Raktion.

Beispiel 5:

Man verfährt wie in Beispiel 4 beschrieben, führt die Reaktion jedoch bei 160°C durch und verwendet 750 Gewichtsteile 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 72 Gewichtsteile eines Polyisocyanates aus 1 Mol N,N-Dimethylhydrazin und 2 Mol Hexamethylendiisocyanat, 2 Gewichtsteile Dimethylcarbamidsäurechlorid mit einem Gehalt von 0,8 Gewichtsteilen Dimethylaminchlorhydrat. Bei einem ca. 96%igen Umsatz zu Biuretpolyisocyanaten werden folgende vermindernde Reaktionszeiten bei der katalysierten Reaktion festgestellt:

Versuch	Reaktionszeit in Minuten bei 160°C und 95%igem Umsatz
Gemäß Beispiel 5	95
unkatalysiert	150

Die erhaltenen ca. 50%igen Biuretpolyisocyanat-Lösungen besitzen gegenüber der unkatalysiert hergestellten Vergleichsprüfung eine wesentlich höhere Wärmefarbstabilität und geringere Vergilbungstendenz. Daraus hergestellte Polyurethanschaumstoffe und Polyurethanelastomere weisen erhöhte Lichtbeständigkeit und Wärmefarbstabilität auf.

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuretstruktur durch Umsetzung von Diisocyanaten, Katalysatoren und bis zu 0,4 Mol eines einwertigen tertiären Alkohols pro Mol Diisocyanat gegebenenfalls in Gegenwart von Isocyanatgruppen aufweisenden Addukten beliebiger Isocyanate an Hydrazin oder Hydrazinderivate bei 60 bis 210°C, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Salze oder Salzmischungen aus stickstoffhaltigen Basen und anorganischen und/oder organischen Säuren in einer Konzentration von 0,001 bis 0,1 Mol pro Mol tertiären Alkohols verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiärer Alkohol tert.-Butylalkohol verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Mischungen von N,N-Dimethylhydrazin-hydrochlorid mit Dimethylamin-hydrochlorid verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Mischungen von N,N-Dimethylhydrazin-hydrochlorid mit Diäthylamin-hydrochlorid verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren gelöst in flüssigen Carbamidsäurechloriden oder Polycarbamidsäurechloriden zur Anwendung gelangen.
6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Raumtemperatur flüssige, beständige Mischungen von Hexamethylen-diisocyanat, tert.-Butanol und Katalysatoren bei Verweilzeiten von 0,5 bis 1 Stunde kontinuierlich auf 185°C erhitzt werden.

1931055

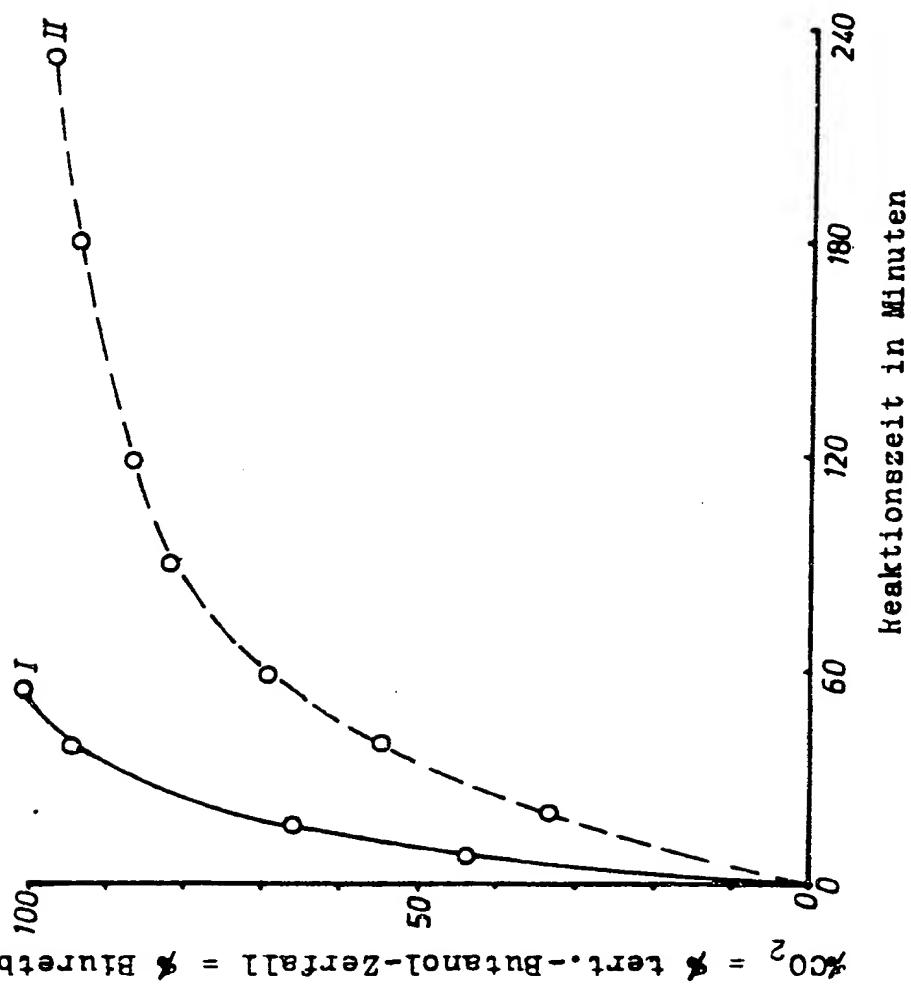
7. Verfahren nach Anspruch 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß  
0,023 bis 0,3 Mol, pro Mol Diisocyanat, an Additionsprodukten  
von 2 Mol monomerem Diisocyanat an 1 Mol N,N-Dimethylhydrazin  
mitverwendet werden.

12 o - 22 - UT: 19.06.1969 DT: 25.12.1970

1931055

-35.

FIG. 1



$\% \text{CO}_2 = \text{tert.}-\text{Butanol-Zerfall} = \text{Biuretbildung}$

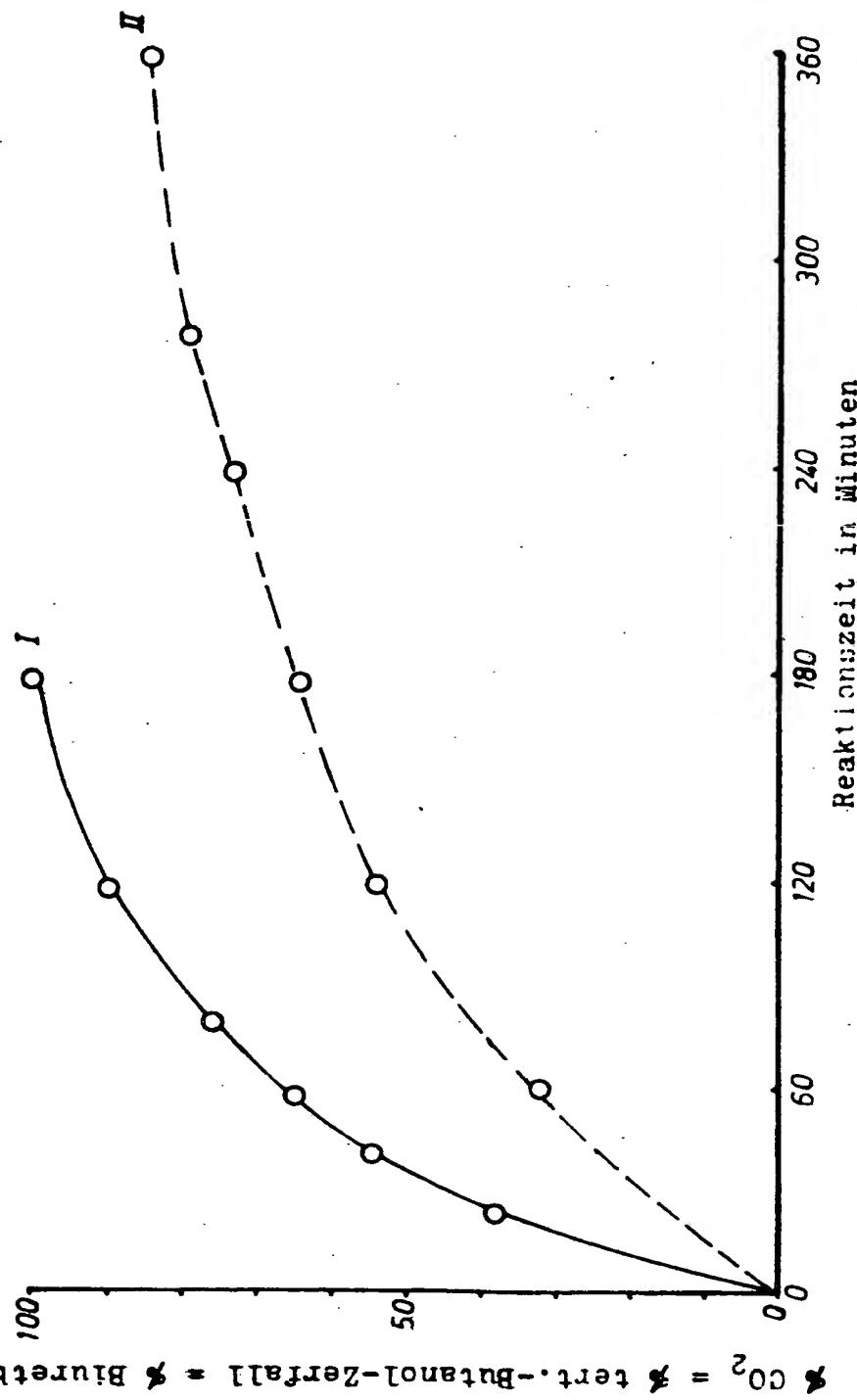
009852 / 2236

COPY

1931055

- 23 -

FIG. 2



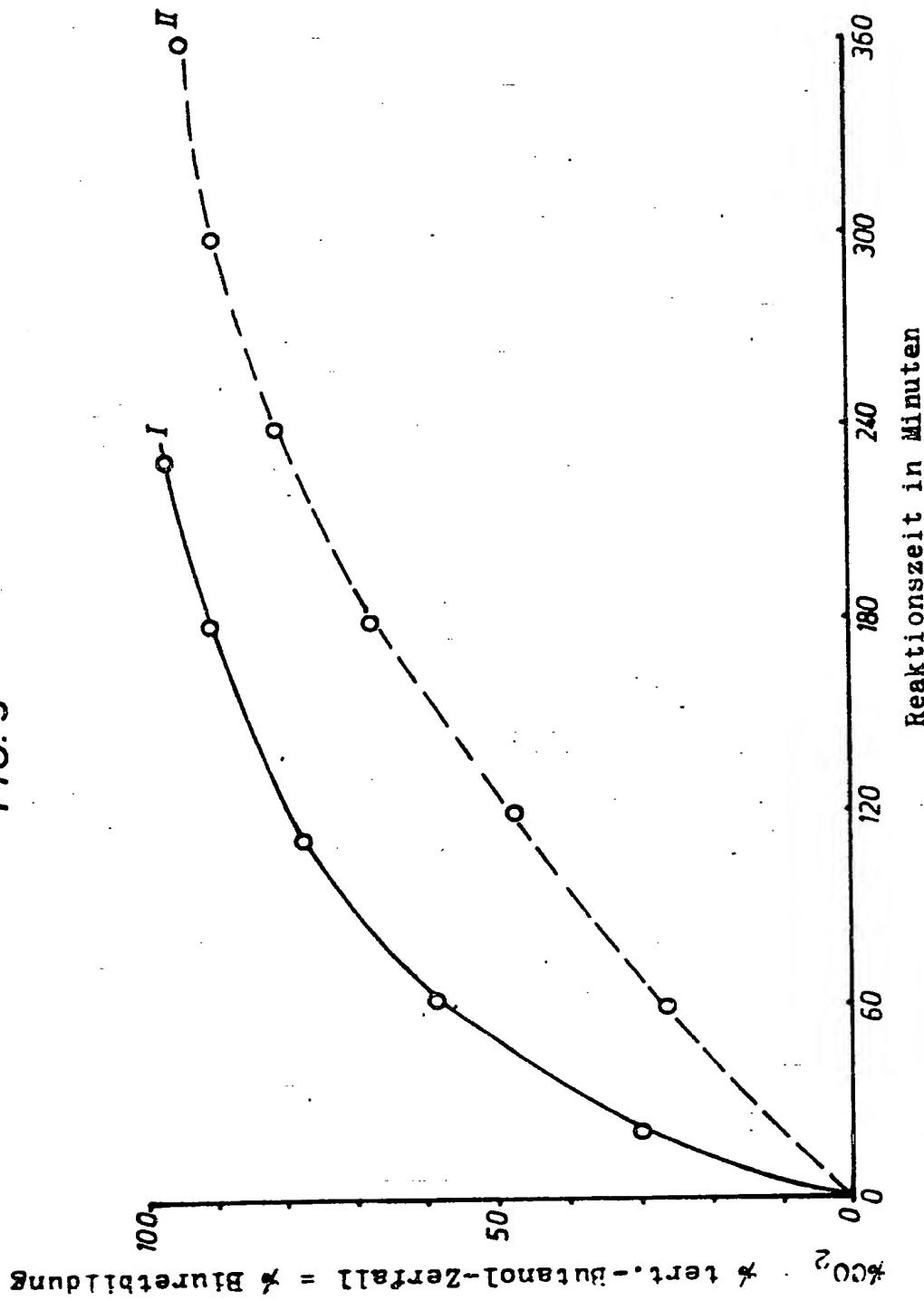
$\% \text{ CO}_2 = \% \text{ tert.-Butanol-Zerfall} = \% \text{ Biurettildeung}$

009852 / 2236

1931055

-34-

FIG. 3



$\% \text{CO}_2$  =  $\% \text{tert.}-\text{Butanol-Zerfall}$  =  $\% \text{Biuretbildung}$

009852 / 2236

COPY